



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 30 782 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 01 J 35/10
B 01 J 21/16
C 08 G 65/20

②① Aktenzeichen: 101 30 782.9
②② Anmeldetag: 26. 6. 2001
④③ Offenlegungstag: 2. 1. 2003

DE 101 30 782 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenbrück, Geissler, Isenbrück, 68165
Mannheim

⑦② Erfinder:
Schlitter, Stephan, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Sigwart, Christoph, Dr., 69198 Schriesheim, DE;
Dörflinger, Walter, 76684 Östringen, DE; Hesse,
Michael, Dr., 67549 Worms, DE; Fischer,
Rolf-Hartmuth, Dr., 69121 Heidelberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Katalysator für die Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers, wobei dieser in Form von Katalysatorformkörpern oder Katalysatorpartikeln mit einem Volumen des einzelnen Formkörpers oder Partikels von mindestens 0,05 mm³, vorzugsweise mindestens 0,2 mm³, insbesondere 1 mm³, vorliegt und wobei dieser Katalysator mindestens eines der Merkmale a) und b) aufweist:

a) Porenradienverteilung mit mindestens einem Maximum der Porenverteilung im Bereich von 100-5000 Å Porenradius,

b) Porenvolumen von Katalysatorporen mit Radien von 200-3000 Å größer als 0,05 cm³/g und/oder Radien von 200-5000 Å größer als 0,075 cm³/g und/oder einem Radius von > 200 Å größer als 0,1 cm³/g.

DE 101 30 782 A 1

Best Available Copy

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator für die Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers.

[0002] Polytetrahydrofuran (im folgenden "PTHF"), auch Polyoxybutylenglykol genannt, ist in der Kunststoff- und Kunstfaserindustrie ein vielseitiges Zwischenprodukt und wird unter anderem als Diolkomponente zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren verwendet. Daneben ist es – wie auch manche seiner Derivate – in vielen Anwendungsfällen ein wertvoller Hilfsstoff, z. B. als Dispergiermittel oder beim Entfärben ("Deinken") von Altpapier.

[0003] PTHF wird technisch üblicherweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (im folgenden "THF") an geeigneten Katalysatoren in Gegenwart von Reagentien hergestellt, deren Zugabe die Steuerung der Kettenlänge der Polymerketten und so die Einstellung des mittleren Molekulargewichts ermöglicht (Kettenabbruchreagentien oder "Telogene"). Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Durch Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an einem Ende oder beiden Enden der Polymerkette eingeführt werden.

[0004] So können z. B. durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester von PTHF hergestellt werden. Erst durch anschließende Verseifung oder Umesterung entsteht PTHF selbst. Daher wird diese Herstellung als zweistufiges PTHF-Verfahren bezeichnet.

[0005] Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette von PTHF eingebaut. Sie haben nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern sind gleichzeitig ein Comonomer und können daher mit gleicher Berechtigung sowohl als Telogene wie auch als Comonomere bezeichnet werden.

[0006] Beispiele für solche Comonomere sind Telogene mit zwei Hydroxygruppen, wie die Diole (Dialkohole). Dies können beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares PTHF sein. Weiterhin sind als Comonomere cyclische Ether, wie 1,2-Alkylenoxide, z. B. Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die Verwendung solcher Comonomere führt mit Ausnahme von Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren – im folgenden THF-Copolymere genannt – und ermöglicht es auf diese Weise, PTHF chemisch zu modifizieren.

[0007] Technisch läßt sich PTHF einstufig durch THF-Polymerisation mit Wasser, 1,4-Butandiol oder niedermolekularem PTHF als Telogen an sauren Katalysatoren herstellen. Als Katalysatoren sind sowohl homogene, im Reaktionssystem gelöste Systeme als auch heterogene, d. h. weitgehend ungelöste Systeme, bekannt. Nachteilig sind jedoch die relativ geringen THF-Umsätze, die vor allem bei der Synthese von PTHF des Molekulargewichts 650 bis 3000 erreicht werden.

[0008] Großtechnisch werden überwiegend die oben erwähnten zweistufigen Verfahren durchgeführt, bei denen THF z. B. in Gegenwart von Fluorsulfonsäure zunächst zu Polytetrahydrofuran-Estern polymerisiert und anschließend zu PTHF hydrolysiert wird. Üblicherweise werden bei dieser Form der THF-Polymerisation höhere THF-Umsätze als

bei einstufigen Verfahren erzielt. Vorteilhaft ist vor allem die THF-Polymerisation in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäureanhydrid/Carbonsäure-Gemischen, wie z. B. Acetanhydrid oder Acetanhydrid/Essigsäure-Gemische in Gegenwart saurer Katalysatoren zu PTHF-Acetaten und die anschließende Umesterung der PTHF-Acetate z. B. mit Methanol zu PTHF und Methylacetat.

[0009] Die in der Anmeldung bevorzugte Herstellung von PTHF durch THF-Polymerisation in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und/oder Carbonsäureanhydrid/Carbonsäure-Gemischen bzw. die Herstellung von THF-Copolymeren durch THF-Polymerisation in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und/oder Carbonsäureanhydrid/Carbonsäure-Gemischen und cyclischen Ethern als Comonomeren an festen sauren Katalysatoren ist bekannt.

[0010] In der DE-A-198 01 462 werden säureaktivierte Calcium-Montmorillonite mit einer spezifischen Oberfläche von $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Acidität von $> 0,02 \text{ mmol/g}$ für pKs-Werte < -3 und Porenvolumina von $> 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ für Porengrößen im Bereich von $30\text{--}200 \text{ \AA}$ als Katalysatoren in Pulver- oder Strangform für die THF-Polymerisation zu u. a. PTHF-Diacetaten beschrieben.

[0011] Die US-A-4,228,462 beschreibt eine Methode zur Herstellung von Copolymeren aus THF und Alkylenoxiden an säureaktivierten Montmorilloniten mit Porenvolumina von $0,4\text{--}0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, durchschnittlichen Porengrößen im Bereich von $0,1\text{--}0,3 \mu\text{m}$ und einer Oberfläche von $220\text{--}260 \text{ m}^2/\text{g}$. Beschrieben wird eine kontinuierliche Herstellung in Suspension, wobei der Katalysator in Pulverform eingesetzt wird.

[0012] Gemäß der DE-C2-195 13 493 werden zur Herstellung von Polytetramethylenetherglykoldiester kalcinierte Magnesium-Aluminium-Hydrosilikate vom Attapulgit- oder Sepiolit-Typ als Katalysator eingesetzt. Die Verwendung dieser Katalysatoren anstelle der bekannten Montmorillonit-, Zeolith- oder Kaolinkatalysatoren soll zu höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten, gleichmäßigeren Eigenschaften und einer Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymerisate führen.

[0013] Die japanische Offenlegungsschrift JP-A-11-292958 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von PTHF-Diestern mit verbesserter Molekulargewichtsverteilung. Das Verfahren wird an einem festen sauren anorganischen Katalysator in Suspension betrieben. Als Katalysatoren werden solche des Typs Zirkoniumoxid/Siliciumdioxid bzw. des Bleicherde-Typs genannt, mit Katalysator-Partikeln von $< 3 \text{ mm}$.

[0014] In der WO-A-94/05719 werden neben amorphen Aluminiumsilikaten auch säureaktivierter und kalcinierter Kaolin oder Zeolithe als Katalysatoren zur Herstellung von PTHF-Dicarbonsäureestern mit enger Molgewichtsverteilung durch THF-Polymerisation im Festbett in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden genannt.

[0015] Die genannten Verfahren zeigen generell, daß die verwendeten Polymerisationskatalysatoren auf der Basis von Schichtsilikaten zwar in Pulverform, d. h. bei Suspensionsfahrweise, eine hohe Katalysatoraktivität entfalten. Bei der an sich bevorzugten Herstellungsweise im Fließbett- oder Festbett, die gegenüber der Suspensionsfahrweise Vorteile bei der Katalysatorabtrennung bietet, zeigen die beschriebenen Katalysatoren als Formkörper dagegen eine stark reduzierte Aktivität. Die Wirtschaftlichkeit eines heterogen-katalysierten PTHF-Verfahrens hängt aber entscheidend von der Produktivität des Katalysators ab.

[0016] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, einen Katalysator für die Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere bereitzustellen, der leicht

abtrennbar ist und gleichzeitig insbesondere beim Einsatz im Fließbett oder Festbett eine hohe Produktivität zeigt.

[0017] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Katalysator gelöst, der in Form von Formkörpern oder Partikeln vorliegt, die ein Volumen von mindestens $0,05 \text{ mm}^3$, bevorzugt von mindestens $0,2 \text{ mm}^3$ und besonders bevorzugt von mindestens 1 mm^3 aufweisen. Weiterhin weist der Katalysator mindestens eines der Merkmale a) und b) auf:

a) Porenradienverteilung des Katalysators, die mindestens ein Maximum der Porenverteilung im Bereich von $100\text{--}5000 \text{ \AA}$ Porenradius zeigt;

b) Porenvolumen von Katalysatorporen mit Radien von 200 bis 3000 \AA größer als $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$, bevorzugt größer als $0,075 \text{ cm}^3/\text{g}$ und/oder einem Porenvolumen von Katalysatorporen mit Radien von 200 bis 5000 \AA größer als $0,075 \text{ cm}^3/\text{g}$, bevorzugt größer als $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ und/oder einem Porenvolumen von Katalysatorporen mit einem Radius von $> 200 \text{ \AA}$ größer als $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, bevorzugt größer als $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$.

[0018] Bevorzugt sind Katalysatoren, die beide Merkmale a) und b) aufweisen.

[0019] Durch ein Volumen des einzelnen Katalysatorformkörpers oder -partikels von zumindest $0,05 \text{ mm}^3$ wird in günstiger Weise eine einfache Abtrennung des Katalysators vom Polymer ermöglicht, z. B. durch Dekantieren und/oder Filtrieren bei Suspensionsfahrweise oder bei dem Einsatz in einem Fließ- oder Festbett.

[0020] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden 50% des Gesamtporenvolumens von Poren mit einem Durchmesser von $< 0,1 \text{ \mu m}$ gebildet.

[0021] Die Herstellung von Katalysator-Formkörpern aus pulverförmigen Rohstoffen kann durch dem Fachmann bekannte Methoden wie beispielsweise Tablettierung, Agglomeration oder Extrusion erfolgen, wie sie u. a. im Handbook of Heterogenous Catalysis, Vol. 1, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1997, S. 414–417 beschrieben sind. Bei der Verformung können dem Fachmann bekannte Hilfsstoffe wie Binder, Schmierstoffe und/oder Lösungsmittel zugesetzt werden. Bevorzugt ist die Formgebung durch Agglomeration oder Extrusion in Gegenwart von Wasser als Hilfsstoff.

[0022] Als Rohstoffe für die erfindungsgemäßen Katalysatorformkörper der oben genannten Porenstruktur können Katalysatoren in Pulverform verwendet werden, die die THF-Polymerisation in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden bzw. Carbonsäureanhydrid/Carbonsäure-Gemischen und/oder cyclischen Ethern initiieren. Bevorzugt sind Katalysator-Rohstoffe, die eingesetzt in Pulverform in einem standardisierten Polymerisationsversuch eine ausreichende Anfangsproduktivität zeigen. Unter Anfangsproduktivität wird die Produktivität des Katalysators bei vernachlässigbar geringen THF-Umsätzen verstanden, wie sie beispielsweise aus einem diskontinuierlichen Polymerisationsexperiment, welches in den Beispielen beschrieben ist, ermittelt werden kann. Diese Anfangsproduktivität des Katalysator-Rohstoffs in Pulverform beträgt zumindest $0,5 \text{ g PTHF}$ oder $\text{PTHF-Derivat pro g Katalysatorpulver und Stunde Reaktionszeit}$, bevorzugt sind Rohstoffe mit mindestens $1 \text{ g/g} \cdot \text{h}$ und besonders bevorzugt Rohstoffe mit mindestens $2,5 \text{ g/g} \cdot \text{h}$.

[0023] Die erfindungsgemäßen Katalysatorformkörper sind nicht beschränkt auf Katalysatoren, die durch Formgebung von Aktivmassen hergestellt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann ebenso mit Katalysatoren durchgeführt werden, bei denen ein nicht oder nur gering polymerisationsaktiver Formkörper durch weitere Behandlung in einen erfindungsgemäßen Katalysator umgesetzt wird. Bei-

spiele hierfür sind als Formkörper aktivierte Bleicherden oder durch Imprägnieren, Tränken oder Beschichten von Trägermaterialien erhaltene Mischoxid-Katalysatoren. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren nach dieser Ausführungsform zeigen ebenfalls eine Pulveraktivität von mindestens $0,5 \text{ g PTHF}$ oder $\text{PTHF-Derivat pro g Katalysatorpulver und Stunde Reaktionszeit}$, bevorzugt $1 \text{ g/g} \cdot \text{h}$ und besonders bevorzugt $2,5 \text{ g/g} \cdot \text{h}$. Die Messung dieser Anfangsaktivität kann beispielsweise an einer durch Vermahlen des Formkörpers zu Pulver erhaltenen Probe erfolgen oder durch Messung an einem chemisch-physikalisch analogen Material in Pulverform.

[0024] Als aktive Katalysatormasse werden dem Fachmann bekannte, saure Feststoffe verwendet. Erfindungsgemäß ist die Verwendung von Schichtsilikaten bevorzugt. Bevorzugte Schichtsilikate sind solche der Montmorillonit-Saponit-Gruppe, Kaolin-Serpentin-Gruppe oder Palygorsk-Sepiolith-Gruppe, besonders bevorzugt Montmorillonite, Hectorite, Kaoline, Attapulgit oder Sepiolithe, wie sie beispielsweise in Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, 16. Auflage, F. Euke Verlag 1978, Seiten 739–765 beschrieben werden, verwendet.

[0025] Vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Schichtsilikat-Katalysatoren vorzugsweise in Säure aktiviert. Die Aktivierung kann nach Verfahren erfolgen, deren Grundzüge beispielsweise in US-A-1,642,871 oder der in EP-A-0 398 636 zitierten Literatur beschrieben sind. Die Säureaktivierung kann mit verschiedenen Säuren erfolgen, bevorzugt sind die üblichen Mineralsäuren oder organische Carbonsäuren. Bevorzugt sind die Säuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure oder Citronensäure. Besonders bevorzugt sind Schwefelsäure und/oder Salzsäure.

[0026] Für die Säureaktivierung kann das Schichtsilikat beispielsweise in Pulverform in Säure suspendiert und unter bekannten Bedingungen umgesetzt und aktiviert werden. Auf diese Weise wird ein aktiver Katalysator-Rohstoff in Pulverform erhalten. Um anhaftende Säurespuren zu entfernen, kann anschließend mit destilliertem oder deionisiertem Wasser gewaschen und dann getrocknet oder kalziniert werden. Die Trocknung der Schichtsilikat-Katalysatoren erfolgt zweckmäßigerweise bei normalem Druck und Temperaturen von 80 bis 200°C , bevorzugt 100 bis 150°C , für 1 bis 20 Stunden. Es kann auch bei vermindertem Druck und niedrigeren Temperaturen getrocknet werden.

[0027] Die Säureaktivierung kann aber auch auf eine andere, an sich bekannte Weise erfolgen. Beispielsweise kann die Säure durch Versprühen oder Verkneten unter gleichzeitiger Verformung mit dem Schichtsilikat in Kontakt gebracht werden, wie dies beispielsweise die WO-A-99/39820 offenbart.

[0028] Eine Kalzinierung der Katalysatoren erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 150 bis 900°C , besonders bevorzugt bei 200 bis 700°C , insbesondere bei 300 bis 500°C für einen Zeitraum von $0,1$ bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 bis 5 Stunden. Es können sowohl pulverförmige Katalysatorrohstoffe, also auch bevorzugt Katalysatorformkörper calciniert werden.

[0029] Die erfindungsgemäße Porosität des Katalysators wird mit dem Fachmann bekannten Methoden erreicht. Dies sind beispielsweise der Zusatz von Porenbildnern (Carbonsäuren, Nitrate, Ammoniumsalze, Guanidiniumsalze, Urotropin, Eiweiße, Kohlenhydrate oder modifizierte Kohlenhydrate wie z. B. Methylzellulose), anorganischen Zuschlagstoffen (Metalloxide, Tonmineralien) wie sie etwa in der DE-A-196 01 861 genannt sind, Wahl einer geeigneten Teilchengrößenverteilung des Katalysatorpulvers, Vorbe-

handlung des Katalysatorpulvers, z. B. Vorkalcinieren oder Mahlen vorkalcinierter Formkörper und/oder geeignete Verfahrensparameter bei der Herstellung des Formkörpers, beispielsweise geringes Verdichten des Pulvers im Verformungsschritt.

[0030] Als Porenbildner und Hilfs- und/oder Zuschlagstoffe sind solche bevorzugt, die wenig lösliche Alkalimetalle und andere, die katalytische Wirksamkeit beeinträchtigende Bestandteile enthalten und/oder bei Temperaturbehandlung und/oder unter den Reaktionsbedingungen bilden. Besonders bevorzugt sind aus dieser Kategorie Ammoniumnitrat, Siliciumdioxide, Aluminiumoxide und Tonminerale. Die Porosität kann sowohl bei der Herstellung der Katalysator-Formkörper aus Aktivmassen als auch bei der Herstellung nicht oder wenig aktiver Formkörper, die anschließend einer Aktivierung unterzogen werden, eingestellt werden.

[0031] Die erfindungsgemäß verwendbaren Katalysatoren können für die Polymerisation z. B. in Form von Zylindern, Strängen, Rippsträngen, Kugeln, Ringen oder Splitt eingesetzt werden.

[0032] Als Vorbehandlung des Katalysators kommen beispielsweise das Trocknen mit auf 80 bis 200°C, bevorzugt auf 100 bis 150°C erwärmten Gasen, wie z. B. Luft oder Stickstoff, in Frage.

[0033] Als Telogene eignen sich bei der Herstellung von PTHF-Estern Carbonsäureanhydride und/oder Carbonsäureanhydrid/Protonensäure-Gemische. Die Protonensäuren sind bevorzugt organische und anorganische Säuren, die im Reaktionssystem löslich sind. Beispiele für organische Säuren sind Carbonsäuren und Sulfonsäuren. Beispiele für anorganische Säuren sind Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure.

[0034] Vorzugsweise werden organische Carbonsäuren oder deren Anhydride verwendet. Unter diesen sind aliphatische und aromatische Poly- und/oder Monocarbonsäuren, die 2 bis 12, bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, bevorzugte Beispiele für aliphatische Carbonsäuren sind Essigsäure, Milchsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure. Beispiele für aromatische Carbonsäuren sind Phthalsäure- und Naphthalincarbonsäure. Beispiele für Anhydride von aliphatischen Polycarbonsäuren sind Bernsteinsäure- und Maleinsäureanhydrid. Insbesondere ist Essigsäureanhydrid bevorzugt.

[0035] Die bei der Verwendung der bevorzugten Telogene entstehenden PTHF-Acetate lassen sich mit verschiedenen Verfahren in PTHF überführen (z. B. wie in der US-A-4,460,796 angegeben).

[0036] Andere Copolymere von THF lassen sich herstellen durch die zusätzliche Verwendung von cyclischen Ethern als Comonomere, die sich ringöffnend polymerisieren lassen, bevorzugt drei-, vier- und fünfgliedrige Ringe, wie 1,2-Alkylenoxide, z. B. Ethylenoxid oder Propylenoxid, Oxetan, substituierte Oxetane, wie 3,3-Dimethyloxetan, die THF-Derivate 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran, wobei 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran besonders bevorzugt sind.

[0037] Das Telogen und gewünschtenfalls das Comonomer wird zweckmäßigerweise in THF gelöst der Polymerisation zugeführt. Da das Telogen zum Kettenabbruch bzw. zur Kettenübertragung in der Polymerisation führt, läßt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des Polymers steuern. Je mehr Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder des betreffenden PTHF-Derivates. Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung können PTHF, die betreffenden PTHF-Derivate bzw. THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 10 000 Dalton gezielt hergestellt werden. Vorzugs-

weise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF, die betreffenden PTHF-Derivate bzw. THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 500 bis 5000 Dalton, besonders bevorzugt von 650 bis 4000 Dalton hergestellt.

[0038] Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 25°C bis zur Siedetemperatur des THF, durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation nicht kritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird. Ausnahmen hiervon bilden Copolymerisationen von THF mit den leichtflüchtigen 1,2-Alkylenoxiden, die vorteilhafterweise unter Druck ausgeführt werden. Üblicherweise beträgt der Druck 0,1 bis 20 bar, bevorzugt 0,5 bis 2 bar.

[0039] Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z. B. Stickstoff, Kohlendioxid oder die Edalgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet.

[0040] Besonders vorteilhaft ist die Ausführung der Polymerisation unter einer Wasserstoffatmosphäre. Diese Ausführungsform bewirkt eine besonders niedrige Farbzahl der entstehenden Polymerisate. Der Wasserstoffpartialdruck kann dabei zwischen 0,1 und 50 bar gewählt werden. Durch Dotierung des Polymerisationskatalysators mit Übergangsmetallen oder Mischen des Polymerisationskatalysators mit einem Übergangsmetallhaltigen Katalysator kann bei einer Durchführung der Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff die Farbzahl noch weiter verbessert werden. Als Übergangsmetalle dienen die Elemente der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems, beispielsweise Ruthenium, Rhenium, Nickel, Eisen, Kobalt, Palladium und/oder Platin.

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden, wobei aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel die kontinuierliche Betriebsweise bevorzugt wird.

[0042] Bei der diskontinuierlichen Betriebsweise werden die Reaktanden THF, das betreffende Telogen und/oder gewünschtenfalls das Comonomer und der Katalysator im allgemeinen in einem Rührkessel oder Schlaufenreaktor bei den angegebenen Temperaturen solange umgesetzt, bis der gewünschte Umsatz des THF erreicht ist. Die Reaktionszeit kann in Abhängigkeit von der zugesetzten Katalysatormenge 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30 Stunden betragen. Die Katalysatoren werden zur Polymerisation im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 70 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 8 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten THF, zugesetzt.

[0043] Bei der kontinuierlichen Betriebsweise kann die Umsetzung in herkömmlichen, für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktoranordnungen in Suspensions- oder Festbettfahrweise ausgeführt werden, bei Suspensionsfahrweise beispielsweise in Schlaufenreaktoren oder Rührreaktoren und bei Festbettfahrweise in Rohrreaktoren oder Festbettreaktoren, wobei die Festbettfahrweise bevorzugt ist.

[0044] In der bevorzugten Festbettfahrweise kann der Polymerisationsreaktor in Sumpffahrweise, d. h. das Reaktionsgemisch wird von unten nach oben geführt, oder in Rieselfahrweise, d. h. das Reaktionsgemisch wird von oben nach unten durch den Reaktor geführt, betrieben werden. Das Eduktgemisch (Feed) aus THF und Telogen und/oder Comonomer wird dem Polymerisationsreaktor kontinuierlich zugeführt, wobei die Katalysatorbelastung 0,01 bis 2,0 kg THF/(1 · h), bevorzugt 0,02 bis 1,0 kg THF/(1 · h) und besonders bevorzugt 0,04 bis 0,5 kg THF/(1 · h) be-

trägt.

[0045] Weiterhin kann der Polymerisationsreaktor im geraden Durchgang, d. h. ohne Produktrückführung, oder im Umlauf, d. h. ein Teil des den Reaktor verlassenden Polymerisationsgemischs wird im Kreislauf geführt, betrieben werden. Bei der Umlauffahrweise beträgt das Verhältnis von Umlauf zu Zulauf kleiner oder gleich 100 : 1, bevorzugt kleiner 80 : 1 und bevorzugt kleiner 60 : 1.

[0046] Die Konzentration des als Telogen eingesetzten Carbonsäureanhydrids in dem dem Polymerisationsreaktor zugeführten Eduktgemisch (Feed) liegt zwischen 0,03 bis 30 mol-%, bevorzugt bei 0,05 bis 20 mol-%, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 10 mol-%, bezogen auf das eingesetzte THF.

[0047] Wird zusätzlich eine Carbonsäure verwendet, so beträgt das Molverhältnis im Feed üblicherweise 1 : 20 bis 1 : 20 000, bezogen auf eingesetztes Carbonsäureanhydrid.

[0048] Werden zusätzlich Comonomere verwendet, so beträgt das Molverhältnis im Feed üblicherweise 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 40, besonders bevorzugt 1 bis 30 mol-%, bezogen auf eingesetztes THF.

[0049] Wurde die Polymerisation in Suspensionsfahrweise durchgeführt, ist es zur Aufarbeitung des Polymerisationsaustlags erforderlich, den überwiegenden Teil des Polymerisationskatalysator beispielsweise durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren vom Polymerisationsgemisch abzutrennen und den erhaltenen Polymerisationsaustlag der weiteren Aufarbeitung zuzuführen. In der bevorzugten Festbettfahrweise wird der Polymerisationsaustlag direkt weiter aufgearbeitet.

[0050] Die Aufarbeitung der besonders bevorzugten PTHF-Acetate bzw. THF-Copolymer-Acetate kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise wird nach destillativer Abtrennung von nicht umgesetztem THF und gegebenenfalls Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Comonomer das erhaltene PTHF-Acetat bzw. THF-Copolymer-Acetat basenkatalysiert mit Methanol zu PTHF bzw. THF-Copolymer und Methylacetat umgeestert.

[0051] Gewünschtenfalls kann anschließend niedermolekulares PTHF und/oder Tetrahydrofurancopolymer eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton destillativ abgetrennt werden. Üblicherweise können hierbei auch niedermolekulare cyclische Oligomere destillativ abgetrennt werden. Als Destillationsrückstand verbleibt PTHF bzw. THF-Copolymer mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 10 000 Dalton.

[0052] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können nach Einsatz in einem diskontinuierlich oder kontinuierlich betriebenen PTHF-Verfahren regeneriert werden, beispielsweise durch Temperaturbehandlung, wie in der EP-A-0 535 515 beschrieben, und/oder durch Waschen des Katalysators mit wäßrigen und/oder organischen Lösungsmitteln.

[0053] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

I. Analytische Untersuchungen der Katalysatoren

[0054] Die Porosität und Porenvolumenverteilung der Katalysatoren wurde durch Quecksilberintrusion gemäß DIN 66133 bestimmt. Die Daten wurden im Porenradienbereich von 20 Å bis 10 µm ausgewertet. Angaben zu Maxima in der Porenradienverteilung beziehen sich auf eine logarithmische Darstellung des Porenradius.

II. Bestimmung der Anfangsaktivität des Katalysators in Pulverform

[0055] In einem 250-ml-Kolben werden 200 g Tetrahydrofuran und 20 g Essigsäureanhydrid vorgelegt und auf 50°C erwärmt. Unter intensivem Rühren werden 5 g bei 120°C getrockneter, fein gepulverter Katalysator mit Korngrößen < 100 µm hinzugefügt und die Reaktionsmischung weiter bei 50°C intensiv gerührt. Nach 45 min, 2 h, 4 h und 6 h werden jeweils 20 ml der Reaktionsmischung entnommen und zügig vom Katalysatorpulver durch Filtration abgetrennt. Die vom Katalysator befreiten Proben werden auf ihren Gehalt an PTHF-Diacetat untersucht, z. B. durch destillative Abtrennung der Leichtsieder und Auswiegen des PTHF-Diacetats. Durch Auswertung der zeitlichen Abhängigkeit der PTHF-Diacetat-Bildung wird über Extrapolation die Anfangsproduktivität des Katalysator-Pulvers bestimmt.

III. Aktivitätsbestimmung der Katalysator-Formkörper

[0056] Ein 120-ml-Rohrreaktor in Doppelmantel-Ausführung zur Temperierung und mit Umlauf wurde mit 100 ml getrockneten Katalysator-Formkörpern befüllt, die zuvor bei 150°C 24 Stunden lang getrocknet worden waren. Anschließend wurde unter Schutzgas bei 50°C (gemessen im Umlaufthermostaten für den Doppelmantel) eine Mischung aus 200 g Tetrahydrofuran und 20 g Essigsäureanhydrid bei einer Umlaufmenge von 1 l/h über die Katalysatorschüttung gepumpt. Nach 15, 30, 45, 60, 90 und 120 min wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen, die auf ihren Polymergehalt untersucht wurden (siehe unter II). Durch Auswertung der zeitlichen Abhängigkeit der PTHF-Diacetat-Bildung wurde durch Extrapolation die Anfangsproduktivität der Katalysator-Formkörper bestimmt.

[0057] Die beschriebenen Beispiele zur Aktivitätsbestimmung lassen sich bezüglich Art und Menge der Telogene und/oder Comonomere, Temperatur, Druck etc. leicht an die jeweiligen Einsatzbedingungen des Katalysators anpassen. Durch Variation von Katalysatormengen und Reaktionszeiten ist weiterhin eine Anpassung der Experimente an verschiedenen hohe Anfangsaktivitäten leicht möglich.

Beispiel A

Vergleichskatalysator

[0058] 350 g eines säureaktivierten Schichtsilikats (Bleicherde K10, Fa. Südchemie) mit einer Pulveraktivität von 7,8 g/g · h wurde in einem Laborknetzer mit 225 ml Wasser für 2,5 Stunden intensiv verknetet, anschließend zu Strängen mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer mittleren Länge von 10 mm extrudiert, getrocknet und bei 350°C calciniert. Die Porenradienverteilung (Hg- Porosimetrie) dieses Katalysators zeigt im Bereich > 20 Å Porenradial kein erkennbares Maximum, die Porosität im Bereich der Porenradial von 200 Å–3000 Å liegt bei 0,035 cm³/g. Die Aktivität der Formkörper dieses Vergleichskatalysators dient als Referenz für die anderen Katalysatoren.

Beispiel B

Erfindungsgemäßer Katalysator 1

[0059] 350 g eines säureaktivierten Schichtsilikats (Bleicherde K10, Fa. Südchemie) mit einer Pulveraktivität von 7,8 g/g · h wurde in einem Laborknetzer mit 260 ml Wasser für 26 min intensiv verknetet, anschließend zu Strängen mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer mittleren Länge

von 10 mm extrudiert, getrocknet und bei 350°C kalciniert. Die Porenradienverteilung (Hg-Porosimetrie) dieses Katalysators ist bimodal mit Maxima im Bereich von 60 Å und 1000 Å Porenradius, die Porosität im Bereich der Porenradien von 200 Å–3000 Å liegt bei 0,15 cm³/g. Die Aktivität der Formkörper dieses Katalysators beträgt das ca. 2,9fache des Vergleichskatalysators aus Beispiel A.

Erfindungsgemäßer Katalysator 2

[0060] 387 g eines säureaktivierten Schichtsilikats (Bleicherde K10, Fa. Südchemie) mit einer Pulveraktivität von 7,8 g/g · h wurden zunächst bei 300°C vorkalciniert, dann in einem Laborknetter mit 300 ml Wasser für 25 Minuten intensiv verknetet, anschließend zu Strängen mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer mittleren Länge von 10 mm extrudiert, getrocknet und schließlich bei 350°C kalciniert. Die Porenradienverteilung (Hg-Porosimetrie) dieses Katalysators ist bimodal mit einem schwach ausgeprägten Maximum im Bereich 20 bis 100 Å und einem deutlichen Maximum bei 3000 Å Porenradius. Die Porosität im Bereich der Porenradien von 200–3000 Å liegt bei 0,32 cm³/g. Die Aktivität der Formkörper dieses Katalysators beträgt das ca. 4,9fache des Vergleichskatalysators aus Beispiel A.

IV. Kontinuierliche Polymerisation von THF zu pTHF-Diacetat

Beispiel C

Vergleichskatalysator

[0061] In einer Laborapparatur wurde unter Schutzgas eine Mischung aus THF und Essigsäureanhydrid (6,9% bezogen auf Gesamt-Feed) bei 45°C über den bei 140°C vortrockneten Vergleichskatalysator aus Beispiel A geleitet, der in einem 250-ml-Reaktor (Innendurchmesser 40 mm) als Festbett angeordnet war. Die Katalysatorbelastung betrug 0,2 kg Feed/(l(kat. · h)). Der Reaktor wurde mit Produktückführung (1 l/h) betrieben. Zur Aufarbeitung des PTHF-Diacetats wurde das anfallende Reaktionsgemisch destillativ von nichtumgesetztem THF und Essigsäureanhydrid befreit. Die Eindampftrate betrug 36%, das Molekulargewicht des pTHF-Diacetats Mn betrug 760 g/mol.

Beispiel D

Erfindungsgemäßer Katalysator 3

[0062] 300 g eines säureaktivierten Schichtsilikat (Bleicherde K10, Fa. Südchemie) mit einer Pulveraktivität von 5,4 g/g · h wurden zunächst bei 300°C vorkalciniert, dann in einem Laborknetter mit 190 ml Wasser für 25 min intensiv verknetet, anschließend zu Strängen mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer mittleren Länge von 10 mm extrudiert, getrocknet und schließlich bei 350°C kalciniert. Die Porenradienverteilung (Hg-Porosimetrie) dieses Katalysators ist bimodal mit einem schwach ausgeprägten Maximum im Bereich 20 bis 100 Å und einem deutlichen Maximum bei 3000 Å Porenradius. Die Porosität im Bereich der Porenradien von 200–3000 Å liegt bei 0,27 cm³/g.

[0063] In einer Laborapparatur wurde unter Schutzgas eine Mischung aus THF und Essigsäureanhydrid (6,9% bezogen auf Gesamt-Feed) bei 45°C über diesen bei 140°C vortrockneten Katalysator geleitet, der in einem 250-ml-Reaktor (Innendurchmesser 40 mm) als Festbett angeordnet war. Die Katalysatorbelastung betrug 0,2 kg Feed/(lKat. · h). Der Reaktor wurde mit Produktückführung

(1 l/h) betrieben. Zur Aufarbeitung des PTHF-Diacetats wurde das anfallende Reaktionsgemisch destillativ von nichtumgesetztem THF und Essigsäureanhydrid befreit. Die Eindampftrate betrug 51%, das Molekulargewicht des PTHF-Diacetats Mn betrug 960 g/mol.

Patentansprüche

1. Katalysator für die Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers, wobei dieser in Form von Katalysatorformkörpern oder Katalysatorpartikeln mit einem Volumen des einzelnen Formkörpers oder Partikels von mindestens 0,05 mm³, vorzugsweise mindestens 0,2 mm³, insbesondere 1 mm³, vorliegt und wobei dieser Katalysator mindestens eines der Merkmale a) und b) aufweist:

a) Porenradienverteilung mit mindestens einem Maximum der Porenverteilung im Bereich von 100–5000 Å Porenradius,

b) Porenvolumen von Katalysatorporen mit Radien von 200–3000 Å größer als 0,05 cm³/g und/oder Radien von 200–5000 Å größer als 0,075 cm³/g und/oder einem Radius von > 200 Å größer als 0,1 cm³/g.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Merkmale a) und b) erfüllt sind.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß 50% des Gesamtporenvolumens von Poren mit einem Durchmesser von < 0,1 µm gebildet werden.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er aus einem Katalysatorvorläufer in Pulverform hergestellt wird.

5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysatorvorläufer in Pulverform oder der pulverisierte Katalysator eine Anfangsaktivität von mindestens 0,5 g Polymer/g Katalysator und Stunde Reaktionszeit aufweist.

6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die aktive Katalysatormasse ausgewählt ist aus Schichtsilikaten, bevorzugt aus Schichtsilikaten der Montmorillonit-Saponit-Gruppe, Kaolin-Serpentin-Gruppe oder Palygorskit-Sepiolith-Gruppe, besonders bevorzugt aus Montmorillonit, Hectorit, Kaolin, Attapulgit, Sepiolith oder Mischungen davon.

7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Katalysator-Formkörper aus pulverförmigen Rohstoffen durch an sich bekannte Methoden, vorzugsweise Tablettierung, Agglomeration oder Extrusion erfolgt, wobei bei der Verformung Hilfsstoffe, vorzugsweise Binder, Schmierstoffe und/oder Lösungsmittel zugesetzt werden, insbesondere die Formgebung durch Agglomeration oder Extrusion in Gegenwart von Wasser als Hilfsstoff erfolgt.

8. Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofurancopolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomeren und unter Einsatz eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6 polymerisiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass dieses kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, mehr bevorzugt in Sus-

pensions- oder Festbettfahrweise, noch mehr bevorzugt in Festbettfahrweise, insbesondere in Sumpffahrweise, durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Tetrahydrofuran in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden, vorzugsweise Essigsäureanhydrid, zu Polytetrahydrofuran oder Derivaten und Copolymeren davon mit Molekulargewichten von 250 bis 10 000 Dalton, vorzugsweise 50 bis 5000 Dalton, insbesondere 650 bis 4000 Dalton, polymerisiert wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

This Page Blank (uspto)

<p>2003-291177/29 A26 BADI 2001.06.26 BASF AG *DE 10130782-A1 2001.06.26 2001-1030782(+2001DE-1030782) (2003.01.02) B01J 35/10, 21/16, C08G 65/20 Catalyst for production of poly-tetrahydrofuran and derivatives comprises pellets or particles with a specified volume, a pore radius distribution with at least one peak in a given range and specified high levels of porosity C2003-075863 Addnl. Data: SCHLITTER S, SIGWART C, DOERFLINGER W, HESSE M, FISCHER R</p>	<p>A(2-A7, 5-H5, 10-D3)</p> <p>in presence of telogen(s) and/or comonomer(s), is in the form of catalyst pellets or particles with a volume of at least 0.05 mm³, showing (a) a pore radius distribution with at least one peak in the range 100-5000 Å and/or (b) pore volumes of more than 0.05 cm³/g for pores with a radius of 200-3000 Å and/or more than 0.075 cm³/g for 200-5000 Å and/or more than 0.1 cm³/g for radii greater than 200 Å.</p> <p>INDEPENDENT CLAIMS are also included for</p> <p>(1) a method for the production of (I) from powder by known procedures, preferably tableting, agglomeration or extrusion, with the addition of auxiliary materials (preferably binders, lubricants and/or solvents), especially by agglomeration or extrusion with the addition of water.</p> <p>(2) a method as described above for the production of PTHF etc. using (I) as catalyst.</p>
<p>NOVELTY</p> <p>A catalyst for the (co)polymerisation of tetrahydrofuran, in the form of pellets with a volume of at least 0.05 mm³, showing a pore radius distribution with at least one peak in the range 100-5000 Å and/or a porosity of more than 0.05 cm³/g in the range 200-3000 Å and/or more than 0.075 cm³/g at 200-5000 Å and/or more than 0.1 cm³/g at above 200 Å.</p> <p>DETAILED DESCRIPTION</p> <p>A catalyst (I) for the production of polytetrahydrofuran (PTHF) and its copolymers, diesters or monoesters by polymerisation of THF</p>	<p>USE</p> <p>For the production of polytetrahydrofuran and its copolymers, diesters or mono-esters. PTHF is used, e.g. as a diol for the production</p> <p>DE 10130782-A+</p>

of polyurethane, polyester and polyamide elastomers.

ADVANTAGE

A tetrahydrofuran polymerisation catalyst which is easily separable and shows a high productivity, especially in fluidized bed or solid bed processes.

EXAMPLE

387 g Bleicherde K10 (RTM: acid-activated layered silicate; powder activity = 7.8 g/g/hour) was precalcined at 300 °C, intensively mixed with 300 ml water in a kneader for 25 minutes, extruded to pellets (diameter 2.5 mm; average length 10 mm), dried and then calcined at 350 °C. The catalyst obtained showed a bimodal pore radius distribution (by mercury porosimetry) with a weakly pronounced peak at 20-100 Å and a clear peak at 3000 Å; the porosity in the 200-3000 Å range was 0.32 cm³/g. The activity of this catalyst (in the polymerisation of tetrahydrofuran) was 4.9 times that of catalyst pellets showing no peak in the distribution curve above 20 Å and a porosity of 0.035 cm³/g in the range 200-3000 Å, which were obtained by a similar method without precalcination (using 225 ml water).

TECHNOLOGY FOCUS

Inorganic Chemistry - Preferred Catalysts: Catalysts (I) which show both the features (a) and (b), preferably with 50% of the total pore volume consisting of pores with a diameter of less than 0.1 micron. The volume of the catalyst is 0.2, especially 1 mm³. (I) is produced from a precursor in the form of powder, preferably with an initial activity of at least 0.5 g polymer/g catalyst/hour. Preferred catalysts are layered silicates, especially those of the montmorillonite-saponite group, kaolin-serpentine group or polygorskite-sepiolite group, preferably montmorillonite, hectorite, kaolin, attapulgite and/or sepiolite.

Polymers - Preferred Method: Continuous or discontinuous polymerisation, preferably continuous polymerisation, especially by a suspension or fluidized bed method, more especially a fluidized bed method, particularly using a sump procedure. The method is used especially for the polymerisation of THF in presence of carboxylic acid anhydrides (preferably acetic anhydride) to give PTHF or its derivatives or copolymers with molecular weights of 250-10000, preferably 500-5000, especially 650-4000.

(7pp1712DwgNo.0/0)

DE 10130782-A

This Page Blank (uspt)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)